

BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR BIODIESEL BRUTO EM REATOR ROTATIVO: AMPLIAÇÃO NA ESCALA DE TRATAMENTO

RAMINHO, M. L. F.¹, V. L. CARDOSO¹, U.C. FILHO¹, CRUZ, M. L.¹, T. G. BRAGA¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: marcelafanni@yahoo.com.br

RESUMO – A preocupação com possíveis contaminações provocadas por acidentes durante o processamento do biodiesel tem se refletido no crescente interesse da comunidade científica em estudos sobre tratamentos viáveis para o ambiente contaminado por este produto. Pesquisas com biorremediação de solo contaminado têm sido encontradas na literatura mostrando resultados sólidos que permitem afirmar que a tecnologia é promissora, porém, é necessário desenvolver o processo em escala piloto para avaliar a viabilidade técnica do mesmo. Neste trabalho foi realizada a biorremediação de um solo contaminado com 77.400 PPM de biodiesel bruto, em escala piloto com capacidade de processamento de 22 kg, utilizando reator rotativo com controle de umidade e adição de nutrientes. Após 42 dias de processo, os resultados de degradação do biodiesel obtidos neste trabalho foram semelhantes aos resultados encontrados para o mesmo tipo de tratamento em escala laboratorial.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos destinados ao tratamento de ambientes (solo e água) contaminados é uma atividade importante que acompanha a criação de novos processos industriais e a utilização de novas fontes de energia. A biorremediação é uma alternativa promissora para o tratamento de solos contaminados com óleos combustíveis, pois se mostra como uma forma sustentável e ambientalmente correta (El Fantroussi e Agathos, 2005), além de possuir várias aplicações, baixos custos operacionais e produzir bons resultados (Bento *et al.*, 2005). A biorremediação é um processo de tratamento que utiliza microrganismos para transformar substâncias perigosas presentes no ambiente em substâncias menos ou não tóxicas, através de processos de degradação biológica (Usepa, 2004). Porém, a efetividade da biorremediação em determinada situação não garante que a mesma seja efetiva em outra situação, pois esta depende da interação de diversos fatores como a dinâmica populacional microbiana do solo, características nutricionais do solo, variações de pH, umidade, variações de temperatura e composição do meio poluente.

Entre os novos combustíveis de interesse em grande escala no Brasil e em diversos países está o biodiesel que é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais que vem se destacando como alternativa para substituição parcial de derivados do petróleo de forma sustentável visando reduzir a poluição ambiental. No Brasil, a produção de biodiesel possui

importantes vantagens devido à grande disponibilidade de matéria-prima e ao crescimento contínuo da indústria de óleos vegetais e de etanol (Rivaldi *et al.*, 2007).

Os investimentos crescentes na produção de biodiesel geram preocupações com as possíveis contaminações provocadas por derrames ou outros acidentes durante o processamento do mesmo. Devido ao exposto tem-se um grande interesse da comunidade científica em estudos sobre biorremediação para o ambiente (solo e água) contaminado por biodiesel. Embora seja crescente este interesse há na literatura escassez de trabalhos que descrevam este tratamento em equipamentos de dimensões maiores que a escala de bancada. Diante desta situação, o presente trabalho se dedica ao estudo da biorremediação de solo contaminado por biodiesel bruto, utilizando reator rotativo tipo batelada, em escala piloto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. O reator e a biorremediação do solo

O equipamento utilizado no experimento foi um reator rotativo com capacidade de 45 kg, rotação de 20 RPM e abertura para amostragem conforme mostrado na Figura 1. O reator foi utilizado com carga de 22 kg de solo coletado na Fazenda do Glória, pertencente à Universidade Federal de Uberlândia (Uberlândia-MG) que foi misturado a biodiesel bruto cedido pela Petrobrás Transporte S/A, sediada em Uberlândia-MG.



Figura 1 - Sistema reator rotativo.

Para o experimento de biorremediação, biodiesel bruto foi adicionado ao solo na concentração de $77.400 \text{ mg kg}^{-1}$ e este mesmo solo foi inoculado com cultura mista isolada do solo de lagoa usada no tratamento de derivados de petróleo (Vieira, 2004) na proporção de 10^8 células mg^{-1} de solo. Na operação do reator foi realizada a correção da umidade do solo para 14% a cada sete dias e a correção, no mesmo período de tempo, da relação dos nutrientes C (carbono), N (nitrogênio) e P (fósforo) na proporção de 100:10:1. Também foi realizado o monitoramento da temperatura.

2.2. Características do solo

A análise da capacidade de retenção de água pelo solo foi realizada colocando a amostra em filtro de papel e umedecendo a mesma até a sua saturação. Em seguida, o conjunto foi pesado e colocado em uma estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$, por um período de vinte e quatro horas. Após este tempo, o conjunto foi resfriado em um dessecador até que a temperatura ambiente fosse alcançada. Pesou-se novamente o conjunto e determinou-se o conteúdo de umidade (capacidade de retenção de água), relacionando a perda de massa inicial com a massa final da amostra, multiplicando-se por 100 para obter-se o resultado em porcentagem (Watwood *et al.*, 1991).

A distribuição granulométrica do solo foi determinada no Laboratório de Geotecnia da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia. O ensaio foi executado, seguindo-se a ABNT (NBR 7181/1984), que compreende as etapas de homogeneização da amostra, secagem forçada, passagem por uma série de peneiras e por fim, sedimentação em solução.

2.3. Métodos analíticos

O percentual de biodiesel foi medido através de análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH). A extração do biodiesel do solo foi feita com solvente hexano e posteriormente analisado em analisador de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) Modelo Buck HC-404 via curva de calibração conforme metodologia descrita em Vieira *et al.* (2007).

A quantificação de fósforo foi realizada pelo método colorimétrico por redução com ácido ascórbico. A análise de nitrogênio total foi realizada pelo método Kjeldahl e o carbono pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho Total Organic Carbon Analyzer – Module SSM5000A – Shimadzu. A correção do nitrogênio foi feita com Extrato de Levedura e NH_4NO_3 e a correção do fósforo foi feita com K_2HPO_4 e KH_2PO_4 .

A determinação da quantidade de bactérias no solo, foi feita através da mistura do solo em solução salina (0,9% NaCl) na proporção de 10 g de solo para 100 mL de solução. Esta mistura foi submetida a diferentes diluições e plaqueada utilizando a técnica ‘pour plate’ (Apha, 1992) em meio de cultura de composição (g/L): ágar (15,0), peptona de carne (10,0), NaCl (5,0), extrato de carne (3,0) e K_2HPO_4 (1,0). As placas foram incubadas a $30 \pm 5^\circ\text{C}$ por 48 horas antes da contagem de unidades formadoras de colônias.

O cálculo da umidade do solo foi feito pela diferença da massa inicial e final da amostra, após permanência em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de vinte e quatro horas, multiplicando-se por 100 para se obter o resultado em porcentagem, conforme a Norma Brasileira – ABNT (NBR 7180/1984).

A análise de acidez do solo foi realizada homogeneizando-se 10 g de solo e 25 mL de água destilada por um período de 30 minutos com auxílio de um agitador magnético. Decorrido o

período de agitação, a mistura foi deixada em repouso para separação das fases e procedeu-se com a leitura do pH do solo, através do decantado, em potenciômetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A capacidade de retenção de água medida conforme metodologia citada anteriormente foi de 28%. Assim, a biorremediação foi iniciada com 14% de umidade e a cada sete dias foi feita a correção da umidade para este valor, pois a umidade ótima para biodegradação de hidrocarbonetos segundo Meyer (2011) encontra-se na faixa de 25 e 85 % da capacidade de retenção de água.

Na Tabela 1 são mostrados os resultados da caracterização físico-química, além da composição granulométrica da amostra de solo utilizada. Ao analisar os dados de granulometria, pode-se classificar o solo empregado neste estudo como argila arenosa (Prevedello, 1996). O pH ácido (5,31) é característico da maioria dos solos brasileiros. A análise mostra ainda que este solo é extremamente pobre em nitrogênio e fósforo, elemento limitante em processos de biodegradação, mostrando a necessidade de correções.

Tabela 1 – Características do solo utilizado no experimento

Característica	Resultado
Areia Grossa	0,3%
Areia média	5,3%
Areia Fina	3,8%
Silte	35,5%
Argila	45,6%
pH	5,31 ± 0.10
Fósforo (P) assimilável (mg/kg solo)	3,01
Carbono (C) orgânico (g/kg solo)	12,5
Nitrogênio (N) total (g/kg solo)	0,12
Relação C:N:P	100:0,77:0,019

Na Tabela 2 é apresentada a concentração de biodiesel no solo ao longo dos 42 dias de funcionamento do reator. Pode-se observar que a maior remoção ocorreu entre 7 e 21 dias de experimento, sendo que a semana entre os dias 14 e 21 apresentou o resultado mais significativa e que a redução final de biodiesel no solo contaminado foi de 28,77%. Os resultados obtidos são superiores ao observado por Lemos (2013) em escala de bancada a 40°C que cita que para uma contaminação de 70.000 mg kg⁻¹ foi observado uma remoção de 19% em 42 dias.

Tabela 2 - Resultados de remoção do contaminante

Número de dias	0	7	14	21	28	35	42
Concentração de biodiesel (%)	7,74	7,53	7,23	5,75	5,65	5,52	5,51
Remoção de biodiesel (%)	0,00	2,70	6,55	25,72	26,97	28,64	28,77

A Tabela 3 mostra a relação entre as concentrações dos nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo em cada amostragem que antecedeu a correção da composição do meio. Podemos perceber maior consumo de nutrientes, ou seja, menor relação C:N:P, no período de 7 a 21 dias, período este que coincide com a fase de maior atividade metabólica dos microorganismos relacionada com a maior remoção do contaminante.

Tabela 3 - Relação entre as concentrações dos nutrientes C, N e P

Número de dias	0	7	14	21	28	35	42
Relação C:N:P	100:10:1	100:8,02:0,83	100:7,59:0,87	100:6,37:0,62	100:8,18:0,84	100:8,35:0,82	100:8,64:0,91

A Figura 2 mostra a temperatura do sistema ao longo dos 42 dias de experimento. Pode-se observar que a mesma se manteve entre 34 e 36°C o que sugere que a remoção pode ser melhorada, pois a temperatura influencia na degradação do contaminante, sendo que a faixa de 28 a 32°C é citada como ideal para os microrganismos responsáveis pela biorremediação (Moreira e Siqueira, 2006).

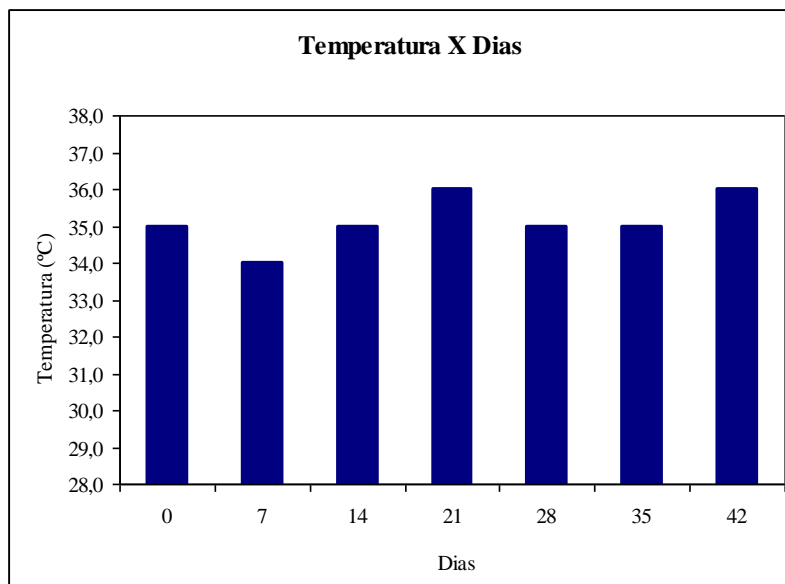


Figura 2 - Temperatura observada ao longo do experimento.

Através da Figura 3 podemos perceber que durante todo o experimento a umidade foi inferior a 14% mesmo com a adição de água a cada sete dias para corrigir a umidade para este valor. Esta figura também mostra que a maior perda de água ocorreu no período de 7 a 21 dias, ou seja, a maior remoção de biodiesel ocorreu no período que houve maior perda de água dentro do reator. Este fato sugere que o funcionamento do reator pode ser melhorado com a correção da umidade em intervalos de tempos menores que sete dias. Segundo Rizzo *et al.* (2007) o processo de biorremediação realizado com umidade próxima a 20% produz resultados de remoção superiores ao observado neste trabalho. Jacques *et al.* (2010) mostrou em seu trabalho que a umidade é considerada o fator de maior importância na biorremediação do solo, visto que

reduções relativamente pequenas da umidade resultam em significativas reduções da atividade microbiológica do solo.

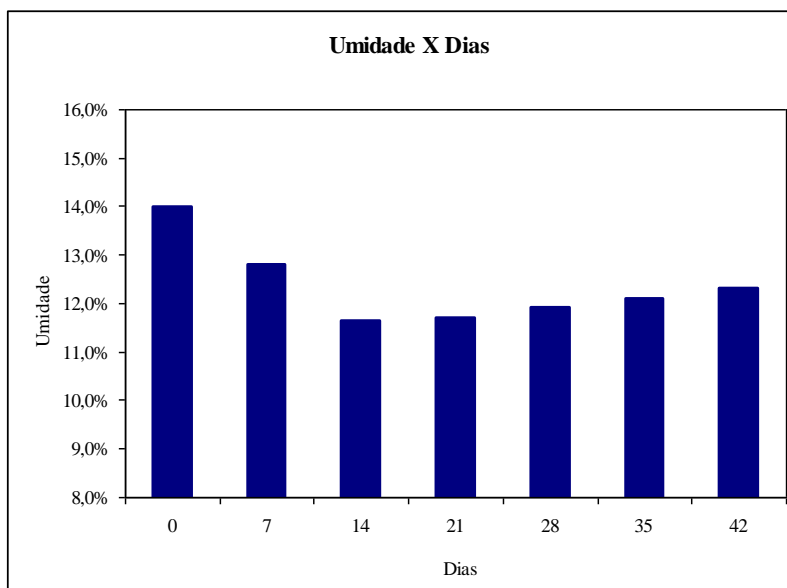


Figura 3 – Umidade medida semanalmente.

Na Figura 4 é apresentada a concentração dos microrganismos no solo. Pode-se observar houve um aumento na população microbiana do solo desde a inoculação (dia zero) chegando ao pico no 28º dia o que justifica o maior percentual de remoção de biodiesel no período do 7º ao 21º dia de processo, conforme já discutido anteriormente.

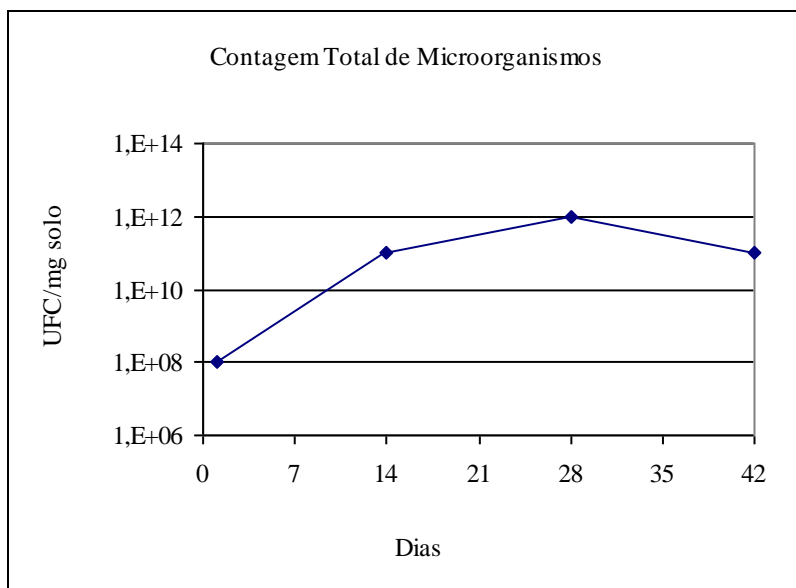


Figura 4 – Perfil da população microbiana no solo contaminado.

4. CONCLUSÃO

Diante dos dados obtidos podemos concluir que: a) a utilização do biorreator rotativo com sistema de agitação em escala piloto é uma alternativa viável para o tratamento de solo contaminado com biodiesel bruto; b) a correção semanal da umidade mostrou-se insuficiente sendo necessário aumentar a frequência de medição e correção deste parâmetro; c) houve um crescimento satisfatório dos microrganismos no solo, sendo que estes se mostraram capazes de degradar o contaminante; d) a remoção do biodiesel no reator proposto pode ser melhorada pelo maior controle de umidade e temperatura.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade em realizar este trabalho. Agradecem também ao apoio financeiro da CAPES, da FAPEMIG e do CNPq.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 7180/81: Solo - Análise granulométrica*. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 13p.
- APHA - American Public Health Association. *Standard Methods for examination of water and wastewater*. Maryland, USA, 18^a ed., 1992.
- BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O.; OKEKE, B.C.; FRANKENBERGER, W.T. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresource Technology*, v.96, p.1049-1055, 2005.
- EL FANTROUSSI, S.; AGATHOS, S.N. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation?. *Current Opinion in Microbiology*, v. 8, p. 268–275, 2005.
- JACQUES, R.J.S.; SILVA K.J.; BENTO M.; CAMARGO F.A.O. Biorremediação de um solo contaminado com antraceno sob diferentes condições físicas e químicas. *Ciência Rural*, v. 40, p. 310-317, 2010.
- LEMONS, A.L. *Tratamento Biológico de Solo Contaminado por Biodiesel Bruto*. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2013.
- MEYER, D. D. *Avaliação da Biodegradabilidade de Misturas de Diesel e de Biodiesel (B0, B20 e B100) em Dois Solos com Diferentes Granulometrias*. 2011. 53f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e Meio Ambiente) - Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. 2006. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*. 2^a ed. Editora UFLA. 729p.
- PREVEDELLO, C.L. *Física do solo*. Curitiba: Ed. Salesward-Discovery, 446 p., 1996.

- RIVALDI, J.D.; SARROUH, B.F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S. Glicerol de biodiesel. *Revista Eletrônica: Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v. 37, p. 44-51, 2007.
- RIZZO, A.C.L.; LEITE, S.G.F.; SORIANO, A.U.; SANTOS, R.L.C.; SOBRAL, L.G.S. *Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 76p. (Série Tecnologia Ambiental, 37).
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – (USEPA). *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers*. Chapter XII – Enhanced Aerobic Bioremediation, EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007 and EPA 510-R-04-002, 2004, 73p.
- VIEIRA, P.A. *Avaliação da Biodegradação de Efluente Contendo Óleo Diesel e Gasolina Empregando Culturas Mistas*. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2004.
- VIEIRA, P.A.; VIEIRA, R.B.; DE FRANÇA, F.P.; CARDOSO, V.L. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 52-59, 2007.
- WATWOOD, M. E.; WHITE, C. S.; DAHN, C. N. Methodological modifications for accurate and efficient determination of contaminant biodegradation in unsaturated calcareous soils. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, p.717-720, 1991.